

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



FI0000992478

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

99247

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 29 12 1997

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

C 08F 4/654, 10/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	904603
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	19.09.90
(24) Alkupäivä - Löpdag	19.09.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	28.10.91
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.09.97
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
27.04.90 JP 2-110214 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Toho Titanium Co., Ltd, 13-31, Konan 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Terano, Minoru, 511-3-103, Chigasaki, Chigasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan, (JP)
2. Soga, Hirokazu, 430, Endo, Nakaimachi, Ashigarakami-gun, Kanagawa-ken, Japan, (JP)
3. Inoue, Masuo, 1-28, Hibarigaoka, Chigasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Leitzinger Oy, Ruoholahdenkatu 8, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kiinteä katalysaattorikomponentti olefiinien polymerointiin ja
olefiinipolymerointikatalysaattori
Fast katalysatorkomponent för polymerisering av olefiner och en
olefinpolymeriseringskatalysator

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 91264 (C 08F 2/34), FI C 92837 (C 08F 10/04), EP A 322798 (C 08F 10/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee kiinteää katalysaattorikomponenttia, joka valmistetaan erityisissä olosuhteissa saattamalla ftaloyylikloridi reagoimaan 80 - 125 °C:ssa reaktiotuotteen kanssa, joka on saatu suspendoimalla dietyksimagnesiumia alkyylibentseeniin ja saattamalla suspensio kontaktiin titaanitetrakloridin kanssa, pesemällä tulokseksi saatu kiinteä materiaali alkyylibentseenillä, saattamalla kiinteä materiaali reagoimaan alkyylibentseenin läsnäollessa titaanitetrakloridin kanssa muodostamaan kiinteän aineen, ja toistamalla kiinteällä aineella 2 - 4 kertaa seuraavat vaiheet

- (1), (2), (3) ja (4) käsittävä menetelmä:
(1) kiinteä aine pestään alkyylibentseenillä,
(2) kiinteä aine suspendoidaan alkyylibentseeniin,
(3) tulokseksi saatu suspensio saatetaan kontaktiin titaanitetrakloridin kanssa, ja

(4) poistetaan reaktioseoksesta nestemäistä ainetta niin pitkälle, kuin mahdollista, samoin kuin olefiinipolymerointikatalysaattoria, joka sisältää (A) edellä määriteltyä kiinteää katalysaattorikomponenttia, (B) erityistä piiyhdistettä ja (C) erityistä organoalumiiniyhdistettä. Tällä katalysaattorilla on olemassa oleviin olefiinipolymerointikatalysaattoreihin verrattuna äärimmäisen korkea katalyyttisen suorituskyvyn taso polymerointiaktiivisuudessa, stereospesifisessä suorituskyvyssä ja aktiivisuuden kestossa, ja se sallii stereosäännöllisten olefiinipolymeerien valmistuksen äärimmäisen suurella saannolla mättämällä jäännöstuhkalla.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Uppfinningen avser en fast katalysatorkomponent, som framställs under speciella kon-
ditioner genom att omsätta ftaloyldiklorid
vid 80 - 125 °C med en reaktionsprodukt,
som har erhållits genom att suspendera di-
etoximagnesium i en alkylbensen och föra
suspensionen i kontakt med titantetraklo-
rid, genom att tvätta det resulterade fasta
materialet med en alkylbensen, att omsätta
det fasta materialet i närvaro av en alkyl-
bensen med titantetraklorid för att bilda
ett fast ämne, och genom att upprepa med
det fasta ämnet 2 - 4 gånger ett förfarande
omfattande följande steg (1), (2), (3) och
(4):

- (1) det fasta ämnet tvättas med en alkyl-
bensen,
- (2) det fasta ämnet suspenderas i en alkyl-
bensen,
- (3) den resulterade suspensionen förs i
kontakt med titantetraklorid, och
- (4) från reaktionsblandningen tas bort
flytande ämne så långt som möjligt,
likaså som en polymeriseringskatalysator
för olefin innehållande (A) den ovan defi-
nierade fasta katalysatorkomponenten, (B)
en speciell kiselförening och (C) en spe-
ciell organoaluminiumförening. Denna kata-
lysator har jämfört med existerande olefin-
polymeriseringskatalysatorer en ytterst hög
katalytisk prestationsförmåga i polymerise-
ringsaktivitet, stereospecifik prestations-
förmåga och hållbarhet av aktivitet, och
den möjliggör framställningen av stereore-
guljära olefinpolymerer med ytterst högt
utbyte med ett obetydligt återstående aska-
innehåll.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Kiinteä katalysaattorikomponentti olefiinien polymerointiin ja olefiininpolymerointikatalysaattori - fast katalysatorkomponent för polymerisering av olefiner och en olefinpolymeriseringskatalysator

5

Tämä keksintö koskee hyvän suorituskyvyn omaavaa kiinteää katalysaattorikomponenttia ja olefiininpolymerointikatalysaattoria, jossa tätä käytetään. Erityisemmin keksintö koskee kiinteää katalysaattorikomponenttia, joka on johdettu dietoksimagnesiumista, titaanitetrakloridista ja ftaloyylidikloridista alkyylibentseenin läsnäollessa erityisen menetelmän mukaisesti, ja olefiininpolymerointikatalysaattoria, joka sisältää kiinteää katalysaattorikomponenttia, erityistä piyhdistettä ja erityistä organoalumiiniyhdistettä, jolloin katalysaattorilla voi olla erittäin suuri polymerointiaktiivisuus yhdistettynä suureen stereospesifisen suorituskyvyn kanssa ja joka katalysaattori tuottaa suurella saannolla stereosäännöllisiä olefiinipolymeerejä, jotka ovat olennaisen vapaita jäännöskloorista.

20 Aikaisemmin on ehdotettu joukkoa kiinteitä katalysaattorikomponentteja olefiinien polymerointiin, tai olefiininpolymerointikatalysaattoreita, jotka sisältävät kiinteitä katalysaattorikomponentteja, jolloin kiinteät katalysaattorikomponentit koostuvat dialkoksimagnesiumtitaanitetrakloridista ja elektroninluovuttajasta. Sellaisia kiinteitä katalysaattorikomponentteja ja olefiininpolymerontikatalysaattoreita, jotka sisältävät kiinteitä katalysaattorikomponentteja, on kuvattu esimerkiksi nähtäväksi pannuissa JP-patenttihakemuksissa Sho. 55-152710 (US-patenttijulkaisu 4414132), 52-58076, 53-2580, 57-63309, 30 61-197607, ja vastaavissa.

Näissä viitteissä esitettyjen menetelmien mukaisesti valmistettujen kiinteiden katalysaattorikomponenttien ei kuitenkaan voida sanoa olevan tyydyttäviä käytettäessä olefiinien polymerointiin kaikissa ominaisuuksissa (1) polymerointiaktiivisuus

(2) stereosäännöllisten polymeerien saanto ja (3) polymerointiaktiivisuuden kestävyys.

Tämän keksinnön keksijä on nähtäväksi pannussa JP-patenttihakemuksessa Hei. 1-315406 jo ehdottanut olefiinipolymerointikatalysaattoria, joka sisältää (A) kiinteää katalysaattorikomponenttia, joka on valmistettu saattamalla dietoksimagnesium alkyylibentseeniin suspendoimisen jälkeen kontaktiin titaanitetrakloridin kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteena alkyylibentseeniin nähden, lisäämällä tulokseksi saatuun reaktiotuotteeseen ftaloyylidikloridia lämpötilassa 80 - 125°C reaktioseoksen muodostamiseksi, pesemällä saatu kiinteä aine alkyylibentseenillä, ja saattamalla kiinteä aine reagoimaan alkyylibentseenin läsnäollessa titaanitetrakloridin kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteena alkyylibentseeniin nähden, (B) erityistä piiyhdistettä ja (C) organoalumiiniyhdistettä, ja onnistui tuottamaan kiinteän katalysaattorikomponentin, jolla voi olla hyvä suorituskyky polymerointiaktiivisuudessa, aktiivisuuden kestossa ja stereosäännöllisten polymeerien saannossa.

Olefiinipolymerointialalla tekniikan tasolla vaaditaan kuitenkin sellaista katalysaattoria, jolla on suurempi polymerointiaktiivisuus samalla, kun säilytetään stereosäännöllisten polymeerien korkea saanto. Tällaisissa olosuhteissa on edelleen suuri tarve kehittää uusi kiinteä katalysaattorikomponentti ja uusi olefiinipolymerointikatalysaattori, jotka tyydyttävät äskettäin esitetyn vaatimuksen olefiinien polymeroinnin hyvästä suorituskyvystä teollisuudessa.

Niinpä keksinnön kohde on olefiinipolymerointikatalysaattoreita varten tarkoitettu uusi kiinteä katalysaattorikomponentti, jolla on erittäin hyvä suorituskyky polymerointiaktiivisuudessa ja stereospesifisyyssominaisuudessa.

eksinnön toinen kohde on olefiinipolymerointikatalysaattorei-
ta varten tarkoitettu uusi kiinteä katalysaattorikomponentti,
joka voidaan valmistaa sarjalla erityisiä käsittelyjä, jotka
ovat tekniikan tasolla odottamattomia.

Edelleen eräs keksinnön kohde on uusi olefiinipolymerointika-
talyssaattori, jolla on erittäin suuri kestävän katalyyttisen
suorituskyvyn taso polymerointiaktiivisuudessa ja polymeerien
stereospesifisyysominaisuudessa.

10

Edelleen keksintö koskee uutta olefiinipolymerointikatalysaat-
toria, joka tyydyttää kaikki tekniikan tason vaatimukset.

Tämän keksinnön muut - ja lisäkohteet, ominaispiirteet ja edut
15 ilmenevät täydellisemmin seuraavasta kuvauksesta.

Tuloksena keksijöiden edelleen suorittamasta laajaperäisestä
tutkimuksesta uuden olefiinipolymerointikatalysaattorin kehit-
tämiseksi, joka tyydyttää kaikki tekniikan tason vaatimukset,
20 on nyt keksitty, että katalyyttistä suorituskykyä polymeroin-
tiaktiivisuuden, polymeerien stereospesifisyysominaisuuden ja
aktiivisuuden keston mukaan lukien voidaan edelleen parantaa
käsittelemällä kiinteä aine, joka on saatu saattamalla dietok-
simagnesium reagoimaan alkyylibentseenin läsnäollessa ftaloyy-
lidikloridin ja titaanitetrakloridin kanssa, toistuvalla ti-
taanitetrakloridikäsittelyllä alkyylibentseenin läsnäollessa
erityisissä olosuhteissa, jolloin muodostuu uusi kiinteä kata-
lysaattorikomponentti, ja yhdistämällä kiinteä katalysaattori-
komponentti erityisen piiyhdisteen ja erityisen organoalumiini-
30 yhdisteen kanssa uuden olefiinipolymerointikatalysaattorin
muodostamiseksi. Tämä keksintö on toteutettu edellä esitettyjen
havaintojen pohjalta.

Tämän keksinnön yhden suoritusmuodon mukaisesti annetaan käyt-
35 töön olefiinien polymerointiin tarkoitettu kiinteä katalysaat-
torikomponentti, joka on valmistettu sarjalla vaiheita:

(1) dietoksimagnesium (a) suspendoidaan alkyylibentseeniin (b),
(2) saatetaan tulokseksi saatu suspensio kontaktiin titaanitet-
rakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuh-

5 (3) saatuun seokseen lisätään ftaloyylidikloridia (d) lämpöti-
lassa alueella 80 - 125°C ja alistetaan koko seos reaktiolle
reaktioseoksen muodostamiseksi,

(4) pidetään reaktioseosta lämpötilassa edellä esitetyllä alu-
eella ajan 10 min - 10 tuntia sekoittaen,

10 (5) poistetaan reaktioseoksesta nestemäistä ainetta niin paljon
kuin mahdollista, jolloin saadaan kiinteä materiaali,

(6) kiinteä materiaali pestään alkyylibentseenillä ja suspen-
doidaan kiinteä materiaali alkyylibentseeniin (b),

(7) saatetaan tulokseksi saatu suspensio kontaktiin titaanitet-
15 rakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuh-
teena alkyylibentseeniin (b) nähden reaktioseoksen muodostami-
seksi,

(8) poistetaan tulokseksi saadusta reaktioseoksesta mahdolli-
simman paljon nestemäistä ainetta, jolloin saadaan kiinteä

20 aine, ja

(9) toistetaan kiinteällä aineella 2 - 4 kertaa seuraavista
vaiheista (9-1), (9-2), (9-3) ja (9-4) koostuva menetelmä:

(9-1) kiinteä aine pestään alkyylibentseenillä,

(9-2) suspendoidaan kiinteä aine alkyylibentseeniin (b),

25 (9-3) saatetaan tulokseksi saatu suspensio kontaktiin titaani-
tetrakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuus-
suhteena alkyylibentseeniin (b) nähden, jolloin muodostuu reak-
tioseos, ja

(9-4) poistetaan reaktioseoksesta mahdollisimman paljon neste-
30 mäistä ainetta, jolloin saadaan kiinteä aine.

Keksinnön toisen suoritusmuodon mukaisesti annetaan käyttöön
olefiininpolymerointikatalysaattori, joka sisältää:

35 (A) patenttivaatimuksen 1 mukaisen kiinteän katalysaattorikom-
ponentin,

(B) yleisen kaavan I mukaista piiyhdistettä:

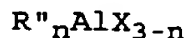


(I)

5 jossa R on ryhmä joukosta alkyyli, sykloalkyyli, aryyli ja vinyyli, R' on alkyyli, ja m on kokonaisluku, joka toteuttaa suhteen $0 \leq m \leq 3$, sillä ehdolla, että kun m on 2 tai 3, useat ryhmät R voivat olla samoja tai erilaisia, ja kun R on alkyyli, R voi olla sama, kuin R', ja

10

(C) yleisen kaavan II mukaista organoalumiiniyhdistettä:



(II)

15 jossa R'' on alkyyli, X on halogeeniatomi ja n on kokonaisluku 1 - 3, sillä ehdolla, että kun n on 2 tai 3, usea R'' voi olla identtinen tai erilainen.

Tässä keksinnössä erityiset tässä määritellyt tekijät, ts.,

20 reagoivien aineiden ja liuottimien laatuojen yhdistelmä, reagoivien aineiden ja liuottimien suhde, reagoivien aineiden lisäysjärjestys järjestelmään ja lämpötila-alue ovat tärkeitä kiinteän katalysaattorikomponentin ja olefiininpolymerointikatalysaattorin saavuttamiselle, joilla komponentilla ja katalysaattorilla on odotettu hyvä suorituskyky ja katalyyttinen
25 aktiivisuus. Jos kiinteän katalysaattorikomponentin valmistus suoritetaan määritellyn alueen ulkopuolella tai ei määritellyn lisäysjärjestyksen mukaisesti, polymerointiaktiivisuus ja stereospesifinen suorituskyky alenevat niin, että stereosäännöllisen polymeerin saanto alenee ja/tai polymeerissä olevan jäännöskloorin määrä kasvaa.
30

Kiinteän katalysaattorikomponentin valmistuksessa lähtöaineena käytetty dietoksimagnesium (a) on saatavissa kaupallisesti
35 puhtaana reagenssina, mutta se valmistetaan helposti sinänsä tunnetulla menetelmällä ennen tosiasiaassa tapahtuvaa käyttöä.

Dietoksimagnesium (a) suspendoimiseen käytetyssä alkyylibentseenissä (b) on bentseenirenkaassa 1 tai useampia suoria tai haaroittuneita alkyyliryhmiä. Alkyyliryhmässä on edullisesti 1 - 8 hiiltä. Alkyylibentseeni (b) on kaupallisesti yleisesti
5 saatavissa. Kuvaavia alkyylibentseenejä (b) ovat esimerkiksi tolueeni, ksyleeni, etyylibentseeni, propyylibentseeni, isopropyylibentseeni ja trimetyylibentseeni. Edullisesti käytetään tolueenia tai ksyleeniä.

- 10 Reagenssina käytetty titaanitetrakloridi (c) on kaupallisesti saatavissa puhtaana reagenssina.

Reagenssina käytetty ftaloyylidikloridi (d) voidaan valmistaa ftaalihaposta esimerkiksi saattamalla se reagoimaan tionyyli-
15 kloridin tai vastaavan kloorausreagenssin kanssa.

- Keksinnön mukainen kiinteä katalysaattorikomponentti valmistetaan erityisen menetelmän mukaisesti välttämättömistä valmistusaineista (a), (b), (c) ja (d). Ennen kaikkea dietoksimagne-
20 siumia (a) suspendoidaan alkyylibentseeniin (b) normaalisti määrä, joka on riittävä muodostamaan valmistusaineen (a) suspension ympäristön lämpötilassa. Dietoksimagnesium (a) voidaan suspendoida helposti alkyylibentseeniin (b) käyttämällä mekaanisia laitteita, kuten sekoitinta tai ultraäänivärinälaitetta.
25 Näin muodostettu suspensio saatetaan sitten kontaktiin sekoittaen titaanitetrakloridin (c) kanssa tavallisesti ympäristön lämpötilassa. Titaanitetrakloridin (c) määrä säädetään niin, että se on alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteena alkyylibentseeniin (b) nähden, ja se on ainakin 1,0 g/1,0 g dietoksimagne-
30 siumia (a). Jos edellä olevat suhteet ovat suurempia tai pienempiä kuin edellä esitetyt alueet, polymerointiaktiivisuus ja stereosäännöllisten polymeerien saanto alenee, mutta itse polymerointi etenee ilman mitään ongelmia. Kun käsittelyt suspension muodostamiseksi ja kontaktiin saattamiseksi valmistus-
35 aineen (c) kanssa suoritetaan ympäristön lämpötilassa yhdellä ainoalla laitteella, toimenpiteet ovat yksinkertaisia ja help-

poja, ja niillä saavutetaan taloudellisia etuja. Sitten näin saatu reaktiotuote kuumennettiin lämpötilaan 80 - 125°C, ja siihen lisättiin määrätty määrä ftaloyylikloridia (d). Ftaloyylikloridia käytetään tavallisesti määrä 0,01 - 0,5 ml/1,0 g dietoksimagnesiumia (a). Seosta sekoitettiin samalla, kun lämpötila pidettiin 80 - 125°C:ssa. Reaktiota jatketaan, kunnes se on edennyt loppuun. Tavallisesti aika 10 min - 10 tuntia on riittävä reaktion loppuun suorittamiseen. Jos lämpötila laskee alle 80°C:n, vaikutetaan haitallisesti polymeerin irtotiheyteen ja stereosäännöllisen polymeerin saantoon. Reaktiolämpötilan yläraja asetetaan titaanitettrakloridin kiehumispisteen huomioonottaen. Reaktion edettyä loppuun tulokseksi saatu kiinteä materiaali erotetaan reaktionesteestä niin pitkälle kuin mahdollista dekantoimalla, suodattamalla imupullolla tai vastaavalla tavalla ja pestään sopivalla määrällä alkyylibentseeniä, joka voi olla identtistä erilaista verrattuna alkyylibentseeniin (b), jota käytettiin dietoksimagnesiumin (a) suspension muodostamiseen. Kiinteän materiaalin pesun lämpötilalle ei ole olemassa erityisiä rajoituksia. Ennen pesua alkyylibentseenillä kiinteä materiaali voidaan pestä alustavasti millä hyvänsä sopivalla inertillä orgaanisella liuottimella, joka on muu, kuin alkyylibentseeni. Edullisia esimerkkejä inertistä orgaanisesta liuottimesta on mm. bentseeni ja alifaattiset hiilivedyt, kuten n-heptaani.

Pesukäsittelyn jälkeen kiinteä aine saatetaan reagoimaan alkyylibentseenin (b) läsnäollessa edelleen titaanitettrakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteena alkyylibentseeniin (b) nähden. Tämän reaktion reaktiolämpötilan suhteen ei ole olemassa erityisiä rajoituksia, mutta reaktio suoritetaan edullisesti lämpötila-alueella 80 - 125°C ajan 10 min - 10 tuntia. Edullinen lämpötila-alue tälle reaktiolle valitaan sopivasti tähän reaktioon käytetyn alkyylibentseenin (b) lajin suhteen.

Pääosin alkyylibentseenistä koostuva nestemäinen aine poistetaan reaktiotuotteesta niin pitkälle kuin mahdollista sopivalla tavalla, kuten dekantoimalla tai imupullolla suodattamalla jolloin saadaan kiinteä aine. Seuraavaksi tällä kiinteällä aineella toistetaan 2 - 4 kertaa menetelmällä, joka koostuu seuraavista vaiheista:

(1) kiinteä aine pestään alkyylibentseenillä,

(2) kiinteä aine suspendoidaan alkyylibentseeniin (b),

(3) tulokseksi saatu suspensio saatetaan kontaktiin titaanitetrakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteena alkyylibentseeniin (b) nähden, jolloin muodostuu reaktioseos, ja

(4) poistetaan reaktioseoksesta nestemäistä ainetta niin pitkälle, kuin mahdollista, jolloin saadaan kiinteä aine.

15

Verrattaessa tämän keksinnön mukaista tapausta, jossa edellä oleva vaiheista (1) - (4) koostuva menetelmä toistetaan 2 - 4 kertaa, tapauksen kanssa, jossa ei suoriteta edellä kuvattua menetelmää, kuten nähtäväksi pannussa JP-patenttihakemuksessa Hei. 1-315406 ja tapauksen kanssa, jossa edellä oleva menetelmä suoritetaan vain kerran, havaitaan, että kiinteän katalyysaattorikomponentin polymerointiaktiivisuus tapauksessa, jossa sitä käytetään katalyysaattorina olefiinien polymerointiin, on erittäin paljon suurempi tapauksessa, jossa edellä oleva vaiheista (1) - (4) koostuva menetelmä toistetaan 2 - 4 kertaa. Jos menetelmä toistetaan useampia, kuin 4 kertaa, ei polymerointiaktiivisuuden edelleen lisääntymistä ole odotettavissa, ja aktiivisuus voi pikemminkin alentua.

25

Kautta kiinteän katalyysaattorikomponentin valistusvaiheiden, alkyylibentseenin (b), jota ensin käytetään dietoksimagnesiumin (a) suspension muodostamiseen, tulisi olla identtinen alkyylibentseenin (b) kanssa, jota toiseksi käytetään reaktioon titaanitetrakloridin kanssa tai käytetään kolmanneksi kiinteän materiaalin tai kiinteän aineen suspension valmistamiseen, niin pitkälle, kuin symboli "(b)" liittyy alkyylibentseeniin. Tässä

35

mieleissä on edullista, että alkyylibentseeni, jota käytetään lähinnä kiinteän materiaalin tai aineen pesuun, on identtinen alkyylibentseenin (b) kanssa, ajatellen liuottimen talteenottoa käsittelyn jälkeen.

5

Lämpötila kiinteän aineen pesussa alkyylibentseenillä on edullisesti alueella 90°C - alkyylibentseenin kiehumispiste, vaikkei pesulämpötilassa ole olemassa rajoitusta, kuten edellä kuvataan.

10

Sarja näitä käsittelyjä kiinteän katalysaattorikomponentin valmistuksessa suoritetaan tavallisesti määritellyssä reaktorissa, joka on varustettu sekoittimella ja laitteella reaktorin kuumentamiseksi ja jäähdyttämiseksi ulkoisesti ja ilman ja kosteuden puuttuessa kiinteän katalysaattorikomponentin laadun huononemisen estämiseksi. Niinpä on sopivaa korvata reaktorin ilma typellä.

20

Lopulta saatua kiinteää katalysaattorikomponenttia voidaan tarvittaessa pestä edelleen inertillä orgaanisella liuottimella, kuten n-heptaanilla. Kiinteää katalysaattorikomponenttia käytetään sellaisenaan olefiininpolymerointikatalysaattorin valmistukseen, tai se voidaan varastoida kuivassa tilassa, määrässä tilassa tai inertissä orgaanisessa liuottimeksa pidennetyn ajan sen katalyyttisen suorituskvyn alenematta.

25

Näin valmistettu kiinteä katalysaattorikomponentti (A) yhdistetään yleisen kaavan I mukaisen piyhdisteen (B) ja yleisen kaavan II mukaisen organoalumiiniyhdisteen (C) kanssa tämän keksinnön mukaisen olefiininpolymerointikatalysaattorin valmistamiseksi.

30

Tämän keksinnön mukaisen yleisen kaavan I mukainen piyhdiste (B) voidaan valmistaa sinänsä tunnettujen menetelmien mukaisesti vastaavista lähtöaineyhdisteistä. Tässä yhdisteessä oleva alkyyliryhmä voi olla suoraketjuinen tai haarautunut, ja siinä

35

15

Niinpä edullisia piiyhdisteitä ovat mm. tetra-alkoksisilaani, alkyylialkoksisilaani, fenyylialkoksisilaani, fenyylialkyylialkoksisilaanit, sykloalkyylialkoksisilaanit, sykloalkyyli-alkyylialkoksisilaanit, sykloalkyylifenyylialkoksisilaanit, sykloalkyylialkyylifenyyli-alkoksisilaanit ja vastaavat silaanit, joissa joko alkyyli-, sykloalkyyli- ja fenyyli-ryhmiä on korvattu vinyyliryhmällä. Kuvaavia tetra-alkoksisilaaneja ovat esimerkiksi tetrametoksisilaani, tetraetoksisilaani, tetrapropoksisilaani ja tetrabutoksisilaani. Kuvaavia alkyylialkoksisilaaneja ovat esimerkiksi trimetoksietyylisilaani, trimetoksimetyylisilaani, dimetyylidimetoksisilaani, trietyylimetoksisilaani ja trimetyylimetoksisilaani. Kuvaavia alkyylialkoksisilaaneja ovat esimerkiksi trimetoksietyylisilaani, trimetoksimetyylisilaani, trietoksimetyylisilaani, etyyli-trietoksisilaani ja etyyli-triisopropoksisilaani. Kuvaavia fenyylialkoksisilaaneja ovat esimerkiksi fenyyli-trimetoksisilaani, fenyyli-trietoksisilaani, fenyyli-tripropoksisilaani, fenyyli-triisopropoksisilaani, difenyyli-dimetoksisilaani, difenyyli-dietoksisilaani ja trifenyyli-metoksisilaani. Kuvaavia sykloalkyylialkoksisilaaneja ovat esimerkiksi sykloheksyyli-trietoksisilaani, disyklopentyylidimetoksisilaani ja trisykloheksyylietoksisilaani. Näiden yhdisteiden

den lisäksi esimerkkejä piiyhdisteistä ovat mm. fenyyli(metyyli)dimetoksisilaani, sykloheksyyli(etyyli)fenyylimetoksisilaani, disykloheksyylidietoksisilaani, vinyylitrimetoksisilaani, vinyyli(dimetyyli)metoksisilaani ja vinyyli(sykloheksyyli)-
5 metyyli-metoksisilaani. Voidaan käyttää myös näiden piiyhdisteiden seosta.

Yleisen kaavan II mukainen organoalumiiniyhdiste (C) on kaupallisesti saatavissa puhtaana reagenssina, mutta se voidaan valmistaa sinänsä tunnetuilla menetelmillä ennen sen tosiasiallista käyttöä. Tässä yhdisteessä oleva alkyyliryhmä voi olla suoraketjuinen tai haaroitunut, ja siinä on yleensä 1 - 8, edullisesti 1 - 4 hiiliatomia, halogeeniatomin ollessa edullisesti kloori- tai bromiatomi. Siten organoalumiiniyhdisteitä ovat mm.
15 trialkyyli-alumiini, dialkyyli-alumiinihalogenidi ja alkyylialumiinidihalogenidi, samoin kuin näiden alumiiniyhdisteiden seos. Edullisia esimerkkejä organoalumiiniyhdisteistä ovat mm. trietyyli-alumiini, tripropyyli-alumiini, tri-isopropyyli-alumiini, tributyyli-alumiini, tri-isobutyyli-alumiini, dietyyli-alumiinikloridi, dietyyli-alumiinibromidi, di-isopropyyli-alumiinikloridi, dibutyyli-alumiinikloridi, etyyli-alumiinidikloridi, propyyli-alumiinidikloridi ja butyyli-alumiinikloridi. Erityisen edullisia ovat trialkyyli-alumiinit, trietyyli-alumiinin ja tri-isobutyyli-alumiinin ollessa edullisimpia.

25 Katalysaattorin valmistuksessa organoalumiiniyhdistettä (C) käytetään määrä 1 - 1000, edullisesti 10 - 500 ilmoitettuna moolisuhteena kiinteään katalysaattorikomponenttiin (A) sisältyvään titaaniatomiin nähden. Toisaalta piiyhdistettä (B) käytetään määrä 0,01 - 0,5 ilmoitettuna moolisuhteena organoalumiiniyhdisteeseen (C) nähden. Jos organoalumiiniyhdisteen (C) määrä on alle 1 moolisuhteena ilmoitettuna, tulokseksi saadun katalysaattorin katalysaattorisuorituskyky alenee. Toisaalta ei saavuteta lisäetua, jos määrä on yli 1000 moolisuhteena ilmoitettuna.
35 Siten organoalumiiniyhdisteen (C) määrän yläraja asetetaan ainoastaan taloudellisista syistä. Jos piiyhdistettä (B)

käytetään määrä alle 0,01 moolisuhteena ilmoitettuna, tulokseksi saadun polymeerin isotaktisuus alenee, ts., kiteisen polymeerin saanto alenee. Jos toisaalta piiyhdisteen (B) määrä on yli 0,5 moolisuhteena ilmoitettuna, tulokseksi saadun katalyysaattorin katalyyttisessä aktiivisuudessa muodostuu ei-toivottu ongelma.

Käsitteellä "polymerointi" tarkoitetaan tässä mitä hyvänsä polymerointityyppejä, mukaan lukien olefiinien homopolymerointia ja kopolymerointia, samoin kuin mitä hyvänsä polymerointia, mm. kaasun- tai massapolymerointia ilman mitään polymerointiliuottimia, ja suspensio- tai liuospolymerointia polymerointiliuotimen läsnäollessa. Polymerointiin käytettävissä olevat olefiinit ovat C_1 - C_4 - α -olefiineja, ja ovat mm. etyleeni, propyleeni, 1-buteeni ja näiden olefiinien seos. Sellaista olefiinia voidaan käyttää joko kaasun- tai nestetilassa.

Olefiinien polymerointi keksinnön mukaisen katalyysaattorin avulla voidaan suorittaa kaasun- tai massapolymeroinnin tai suspensio- tai liuospolymeroinnin tavallisen menetelmän mukaisesti. Käytetty polymerointilämpötila on tässä tapauksessa alle 200°C , edullisesti alle 100°C , polymerointipaineen ollessa alle $100\text{ kg/cm}^2\text{G}$, edullisesti alle $50\text{ kg/cm}^2\text{G}$. Nämä olosuhteet vaihtelevat yleensä olefiinien tyypin ja käytetyn polymerointityypin mukaan, ja ammattimies voi valita ne sopivasti polymeroinnin eri tekijät ja satunnaiset taloudelliset ongelmat huomioon ottaen.

Yksi tämän keksinnön luonteenomaisista piirteistä on, että keksinnön mukaisen katalyysaattorin avulla tuotetuilla olefiinisillä polymeereillä on erittäin suuri stereosäännöllisyys.

Olefiinipolymeerin tuottamisessa kaupallisessa mittakaavassa tuotetun polymeerin irtotiheys katsotaan hyvin suureksi tuotannon kapasiteettiongelmaksi polymerointilaitteistossa ja jälkikäsittelyissä. Tämän keksinnön toinen luonteenomainen piirre

on, että keksinnön mukainen katalysaattori antaa polymeerejä, joilla on suuri irto-ominaispaino, ja toimii tämän ongelman ratkaisemiseksi.

5 Koska tämän keksinnön mukaisella katalysaattorilla on hyvin korkea aktiivisuustaso, jota ei voitu odottaa tekniikan tasolla, voidaan katalysaattorin jäännösmäärää tulokseksi saadussa polymeerissä kontrolloida äärimmäisen alhaisen tasoon. Niinpä keksinnön toinen luonteenomainen piirre on, että jäännöskloorin
10 määrä tulokseksi saadussa polymeerissä on äärimmäisen alhainen niin, että kaikki kloorin vaikutus polymeeriin voidaan poistaa sellaisessa määrin, että kaikki tuhkanpoistokäsittelyt ovat jälkikäsittelynä täysin tarpeettomia.

15 Edelleen tämän keksinnön suuri ansio on, että odotettu aktiivisuuden aleneminen ajan kuluessa on äärimmäisen alhainen niin, että katalysaattoria voidaan käyttää edullisesti jopa sellaisessa tapauksessa, että polymerointiaika on jatkettava olefiinien kopolymerointiin, jossa vaaditaan pitkää ajanjaksoa.

20

Yleensä olefiinipolymeerien valmistuksessa teollisessa mittakaavassa on hyväksyttyä, että vetyä saa olla läsnä polymerointijärjestelmässä kontrolloimassa tulokseksi saadun polymeerin sulamisindeksiä. Tämän keksinnön mukainen katalysaattori sää-
25 vuttaa sen merkittävän ansion, että sen katalyyttinen aktiivisuus ja stereospesifinen suorituskky tuskin huononevat tapauksessa, jossa olefiinien polymerointi suoritetaan vedyn ollessa läsnä samanaikaisesti vaikka tulokseksi saadun polymeerin sulamispiste on äärimmäisen korkea. Siten keksinnön mukainen katalysaattori edesauttaa suuresti stereosäännöllisten olefiinipolymeerien valmistusta suuremmalla saannolla, joilla polymeereillä on suuri irto-ominaispaino.

∴

30

Tätä keksintö kuvataan nyt yksityiskohtaisemmin esimerkeillä ja
35 vertaavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

[Kiinteän katalysaattorikomponentin valmistus]

500-ml pyöreäpohjaiseen kolviin, joka oli varustettu sekoittimella, ja jossa oleva ilma oli korvattu riittävässä määrin typellä, lisättiin (1) 10 g dietoksimagnesiumia ja 60 ml tolueenia. Seosta sekoitettiin sen suspendoimiseksi. Tähän suspensioon lisättiin (2) 40 ml TiCl_4 :ää ja, kun seoksen lämpötila oli korotettu 90°C :een, (3) 2,0 ml ftaloyylikloridia. Sitten seosta (4) kuumennettiin 115°C :een, ja annettiin reagoida 2 tuntia sekoittaen. Reaktion edettyä loppuun (5) kiinteä aine sai saostua, ja supernatanttineeste poistettiin. Tulokseksi saatu kiinteä aine (6) pestiin kahdesti 200 ml:lla tolueenia refluksoiden. Näin pestyyn kiinteään aineeseen lisättiin tuoreeltaan 60 ml tolueenia suspension muodostamiseksi. Suspensioon lisättiin (7) 40 ml TiCl_4 :ää, ja seos saatettiin reagoimaan yhdessä 2 tunnin ajan 115°C :ssa sekoittaen. Tulokseksi saadussa seoksessa (8) kiinteä aine sai saostua, ja supernatanttineeste poistettiin. Seuraavaksi toistettiin kahdesti vaihde (9), jossa kiinteä aine pestään kahdesti 200 ml:lla tolueenia refluksoiden, suspendoidaan kiinteä aine 60 ml:aan tolueenia suspension valmistamiseksi, suspensioon lisätään 40 ml TiCl_4 :ää ja seos saatetaan reagoimaan yhdessä 115°C :ssa 2 tunnin ajan sekoittaen, ja annetaan seoksessa olevan kiinteän aineen sitten saostua ja poistetaan supernatanttineeste. Tämän jälkeen tulokseksi saatu kiinteä aine pestiin 10 kertaa kulloinkin 200 ml:lla n-heptaania, jota pidettiin 40°C :ssa. Näin saadun kiinteän katalysaattorikomponentin titaanipitoisuus mitattiin, jolloin pitoisuus määritettiin 2,00 paino-%:ksi.

[Polymerointi]

2,0-l autoklaaviin, joka oli varustettu sekoitinlaitteella, ja jossa oleva ilma oli korvattu riittävästi typellä, lisättiin 200 mg trietyylialumiinia, 45 mg sykloheksyylimetyylikdimetoksisilaania ja 3,0 mg edellä valmistettua katalysaattorikomponenttia. Sitten autoklaaviin lisättiin 1,8 l kaasumaista vetyä

ja 1,4 l nesteytettyä propyleeniä, ja seosta pidettiin 30 min 70°C:ssa propyleenin polymeroitumisen aikaansaamiseksi. Polymeroinnin edettyä loppuun tulokseksi saatu polymeeri kuivattiin 80°C:ssa alennetussa paineessa, ja saadun polymeerin määrä

5 grammoina merkittiin mielivaltaisesti (A):ksi. Tätä polymeeriä uutettiin 6 tunnin ajan kiehuvalle n-heptaanilla, jotta saataisiin n-heptaaniin liukenematon polymeeri, ja tämän polymeerin määrä merkittiin mielivaltaisesti (B):ksi.

10 Polymerointi aktiivisuus (C) kiinteää katalysaattorikomponenttia kohden lasketaan seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$15 \quad (C) = \frac{(A) \text{ (g)}}{\text{kiinteän katalysaattorikomponentin määrä (g)}}$$

Kiteisen polymeerin kokonaismäärä (D) lasketaan seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$20 \quad (D) = \frac{(B)}{(A)} \times 100 \text{ (\%)}$$

Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa 1, jossa (E) edustaa tulokseksi saadussa polymeerissä olevan jäännöskloorin määrää, (F) tulokseksi saadun polymeerin sulamisindeksiä (MI) ja (G) tulokseksi saadun polymeerin irto-ominaispainoa.

Esimerkki 2

30 Suoritettiin koe samalla esimerkissä 1 kuvatulla tavalla kiinteän katalysaattorikomponentin valmistamiseksi paitsi, että käytettiin 2,5 ml ftaloyylikloridia. Propyleenin polymeroinnin suhteen reaktio suoritettiin samalla tavalla, kuin esimerkissä 1. Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa 1.

Esimerkki 3

Suoritettiin koe samalla esimerkissä 1 kuvatulla tavalla paitsi, että tolueenin sijasta käytettiin sama määrä ksyleeniä.

- 5 Tulokseksi saadun kiinteän katalysaattorikomponentin titaanipitoisuus määritettiin 2,06 paino-%:ksi. Propyleenin polymeroinnin suhteen reaktio suoritettiin samalla tavalla, kun esimerkissä 1. Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa 1.

10 Esimerkki 4

Kiinteän katalysaattorikomponentin valmistus suoritettiin samalla esimerkissä 1 kuvatulla tavalla paitsi, että toistotoimenpide (9) toistettiin kolmesti. Propyleenin polymeroinnin suhteen reaktio suoritettiin samalla tavalla, kuin esimerkissä 1. Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa 1.

Vertaava esimerkki 1

- 20 Kiinteän katalysaattorikomponentin valmistus suoritettiin samalla esimerkissä 1 kuvatulla tavalla paitsi, että suoritettu kohdassa (9) kuvattua toistotoimenpidettä. Propyleenin polymeroinnin suhteen reaktio suoritettiin samalla tavalla, kuin esimerkissä 1. Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa 1.

25

Vertaava esimerkki 2

Kiinteän katalysaattorikomponentin valmistus suoritettiin samalla esimerkissä 2 kuvatulla tavalla paitsi, ettei suoritettu esimerkissä 1 kuvattua toistotoimenpidettä (9). Propyleenin polymeroinnin suhteen reaktio suoritettiin samalla tavalla, kuin esimerkissä 1. Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa 1.

30

35

Vertaava esimerkki 3

- Kiinteän katalysaattorikomponentin valmistus suoritettiin samalla esimerkissä 3 kuvatulla tavalla paitsi, ettei suoritettu
5 esimerkissä 1 kuvattua toistotoimenpidettä (9). Propyleenin polymeroinnin suhteen reaktio suoritettiin samalla tavalla, kuin esimerkissä 1. Kokeesta saatu tulos esitetään taulukossa 1.
- 10 Taulukosta 1 ilmenee, että esimerkeissä 1 - 4 saaduilla keksinnön mukaisilla kiinteillä katalysaattorikomponenteilla on huomattavasti suurempi polymerointiaktiivisuus ja myös polymeerisaanto. Lisäksi havaitaan, että kiehuvaan n-heptaaniin liukeneemattoman stereosäännöllisen polymeerin saanto on hyvin suuri
15 esimerkeissä 1 - 4 saaduilla polymeereillä samalla, kun esimerkeissä 1 - 4 saadun polymeerin jäännösklooripitoisuus on äärimmäisen alhainen verrattuna polymeereihin, jotka saatiin vertaavissa esimerkeissä 1 - 3.
- 20 Ymmärretään, että ammattimies voi muunnella edellä olevia edustavia esimerkkejä tämän julkaisun suoja-alan puitteissa sekä reagoivien aineiden että reaktio-olosuhteiden suhteen olennaisesti samojen tulosten saavuttamiseksi.
- 25 Koska voidaan tehdä tämän keksinnön paljolti erilaisia suoritustuotoja keksinnön hengestä ja suoja-alasta poikkeamatta, on selitettävä, ettei tämä keksintö rajoitu sen erityisiin suoritustuotoihin muuten kuin oheisissa patenttivaatimuksissa määritellyllä tavalla.

Taulukko 1

	esimerkki				vertaava esimerkki		
	1	2	3	4	1	2	3
polymeerien kokonaismäärä (A) g	204,7	200,4	201,1	210,3	96,6	93,3	97,2
kiehuvaan n-heptaaniin liukenemattoman polymeerin määrä (B) g	201,7	198,2	200,3	206,7	95,2	92,4	95,9
polymerointiaktiivisuus kiinteän katalysaattorikomponenttia kohden (C)	68200	66800	67700	70100	32200	31100	32400
kiteisen polymeerin kokonaissaanto (D) %	98,6	98,9	98,6	98,3	98,6	99,0	98,7
jäännöskloorin määrä tulokseksi saadussa polymeerissä (E) ppm	9	9	9	9	19	19	19
tulokseksi saadun polymeerin sulamisindeksi (F)	2,9	4,0	2,7	4,3	3,8	2,7	4,7
tulokseksi saadun polymeerin irtomäärä (G)	0,42	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,44

Patenttivaatimukset

1. Kiinteä katalysaattorikomponentti olefiinien polymerointiin, joka valmistetaan sarjalla vaiheita:
- 5 (1) dietoksimagnesiumia (a) suspendoidaan alkyylibentseeniin (b),
- (2) tulokseksi saatu suspensio saatetaan kontaktiin titaanitetrakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteena alkyylibentseeniin (b) nähden,
- 10 (3) tulokseksi saatuun seokseen lisätään ftaloyylidikloridia (d) lämpötila-alueella 80 - 125°C, ja koko reaktio käsitellään reaktioseoksen muodostamiseksi,
- (4) reaktioseosta pidetään sekoittaen edellä esitetyllä lämpötila-alueella ajan 10 min - 10 tuntia,
- 15 (5) reaktioseoksesta poistetaan nestemäistä ainetta niin paljon kuin mahdollista, jolloin saadaan kiinteä materiaali,
- (6) kiinteä materiaali pestään alkyylibentseenillä ja kiinteä materiaali suspendoidaan alkyylibentseeniin (b),
- (7) saatetaan tulokseksi saatu suspensio kontaktiin titaanitetrakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteena alkyylibentseeniin (b) nähden, jolloin muodostuu reaktioseos,
- 20 (8) tulokseksi saadusta reaktioseoksesta poistetaan nestemäistä ainetta niin paljon, kuin mahdollista, jolloin saadaan kiinteä aine, t u n n e t t u siitä, että
- 25 (9) saadulla kiinteällä aineella toistetaan 2 - 4 kertaa menetelmä, joka koostuu seuraavista vaiheista (9-1), (9-2), (9-3) ja (9-4):
- (9-1) kiinteä aine pestään alkyylibentseenillä,
- 30 (9-2) kiinteä aine suspendoidaan alkyylibentseeniin (b),
- (9-3) tulokseksi saatu suspensio saatetaan kontaktiin titaanitetrakloridin (c) kanssa määrässä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteena alkyylibentseeniin (b) nähden, jolloin muodostuu reaktioseos, ja
- 35 (9-4) reaktioseoksesta poistetaan nestemäistä ainetta niin pitkälle, kuin mahdollista, jolloin saadaan kiinteä aine.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kiinteä katalysaattorikomponentti, t u n n e t t u siitä, että titaanitettrakloridia (c) käytetään määrä ainakin 1,0 g/1,0 g dietoksimagnesiumia (a), mutta määrä alle 1 ilmoitettuna tilavuussuhteena alkyylibentseeniin (b) nähden.

3. Patenttivaatimusten 1 - 2 mukainen kiinteä katalysaattorikomponentti, t u n n e t t u siitä, että ftaloyylidikloridia (d) käytetään määrä 0,01 - 0,5 ml/1,0 g dietoksimagnesiumia (a).

4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen kiinteä katalysaattorikomponentti, t u n n e t t u siitä, että alkyylibentseeni on joukosta tolueeni, ksyleeni, etyylibentseeni, propyylibentseeni ja trimetyylibentseeni.

5. Olefiinipolymerointikatalysaattori, t u n n e t t u siitä, että se sisältää:

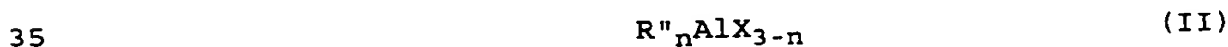
(A) patenttivaatimuksen 1 mukaista kiinteää katalysaattorikomponenttia,

(B) yleisen kaavan I mukaista piilyhdistettä:



jossa R on joukosta alkyyli-, sykloalkyyli-, aryyli- ja vinyyli-ryhmä, R' on alkyyliryhmä, ja m on kokonaisluku, joka toteuttaa suhteen $0 \leq m \leq 3$, sillä ehdolla, että kun m on 2 tai 3, useat ryhmät R voivat olla samoja tai erilaisia, ja kun R on alkyyli, R voi olla sama, kuin R', ja

(C) yleisen kaavan II mukaista organoalumiiniyhdistettä:



jossa R" on alkyyliryhmä, X on halogeeniatomi ja n on kokonais-
luku 1 - 3, sillä ehdolla, että kun n on 2 tai 3, useat ryhmät
R" voivat olla identtisiä tai erilaisia.

Patentkrav

1. Fast katalysatorkomponent för polymerisering av olefiner, som framställs med en serie steg:

- 5 (1) dietoximagnesium (a) suspenderas i alkylbensen (b),
(2) den resulterande suspensionen bringas i kontakt med titantetraklorid (c) i en mängd under 1 uttryckt som volymförhållande till alkylbensen (b),
(3) till den erhållna blandningen sätts ftaloyldiklorid (d)
10 inom temperatur-intervallet 80 - 125°C, och hela reaktionen behandlas för att bilda en reaktionsblandning,
(4) reaktionsblandningen hålles under omrörning inom ovan nämnda temperatur-intervall under 10 min - 10 timmars tid,
(5) ur reaktionsblandningen avlägsnas vätskematerial så mycket
15 som möjligt, varvid ett fast material erhålls,
(6) det fasta materialet tvättas med alkylbensen och det fasta materialet suspenderas i alkylbensen (b),
(7) den erhållna suspensionen bringas i kontakt med titantetraklorid (c) i en mängd under 1 uttryckt som volymförhållande
20 till alkylbensen (b), varvid en reaktionsblandning uppkommer,
(8) ur den resulterande reaktionsblandningen avlägsnas vätskematerial så mycket som möjligt, varvid ett fast ämne erhålls,
k ä n n e t e c k n a d därav, att
(9) med det erhållna fasta ämnet upprepas 2 - 4 gånger förfarandet, som består av följande steg (9-1), (9-2), 9-3) och
25 (9-4):
(9-1) det fasta ämnet tvättas med alkylbensen,
(9-2) det fasta ämnet suspenderas i alkylbensen (b),
(9-3) den resulterande suspensionen bringas i kontakt med titantetraklorid (c) i en mängd under 1 uttryckt som volymförhållande till alkylbensen (b), varvid en reaktionsblandning, uppkommer och
30 (9-4) ur reaktionsblandningen avlägsnas vätskematerial så mycket som möjligt, varvid erhålls ett fast ämne.

2. Fast katalysatorkomponent enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att titantetraklorid (c) används i en
mängd av åtminstone 1,0 g/1,0 g dietoximagnesium (a), men en
mängd under 1 uttryckt som volymförhållande till alkylbensen
5 (b).

3. Fast katalysatorkomponent enligt patentkraven 1 - 2,
k ä n n e t e c k n a d därav, att ftaloyldiklorid (d) används
i en mängd av 0,01 - 0,5 ml/1,0 g dietoximagnesium (a).
10

4. Fast katalysatorkomponent enligt patentkraven 1 - 3,
k ä n n e t e c k n a d därav, att alkylbensen är en ur grup-
pen toluen, xylen, etylbensen, propylbensen och trimetylbenzen.

15 5. Olefinpolymeriseringskatalysator, k ä n n e t e c k n a d
därav, att den innehåller:

(A) en fast katalysatorkomponent enligt patentkravet 1,

20 (B) en kiselförening enligt den allmänna formeln I:



där R är en ur gruppen alkyl-, cykloalkyl-, aryl- och vinyl-
25 grupp, R' är en alkylgrupp, och m är ett heltal, som förver-
kligar förhållandet $0 \leq m \leq 3$, förutsatt, att då m är 2 eller
3, flera grupper R kan vara lika eller olika, och då R är al-
kyl, R kan avse det samma, som R', och

30 (C) en organoaluminiumförening med den allmänna formeln II:



där R'' är en alkylgrupp, X är en halogenatom och n är ett helt-
35 al 1 - 3, förutsatt, att då n är 2 eller 3, de flesta grupperna
R'' kan vara identiska eller olika.

THIS PAGE BLANK (JSPTO)